

09. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

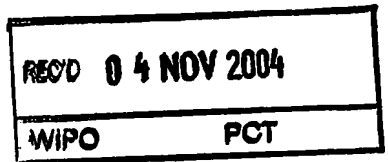
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 1月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-017744
[ST. 10/C]: [JP2004-017744]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ユアサコーポレーション

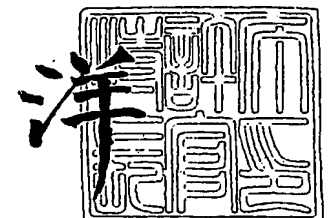


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03066
【提出日】 平成16年 1月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション 内
 【氏名】 遠藤 大輔
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション 内
 【氏名】 稲益 徳雄
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション 内
 【氏名】 温田 敏之
【特許出願人】
 【識別番号】 000006688
 【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション
 【代表者】 大坪愛雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 035172
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

リチウムイオンを吸蔵・放出し得る正極活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る負極活物質を有する負極及び非水電解質を備え、上限電圧 4.3 V 以上で使用するリチウム二次電池であって、前記正極は、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の 3 族の元素が存在する正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記負極は、負極活物質として炭素材料を用いたことを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記負極は、該負極が備える負極活物質が吸蔵しうるリチウムイオンの電気化学容量が、該電池を前記上限電圧で使用したときに正極が放出しうるリチウムイオンの電気化学容量の 1.05 倍以上 1.50 倍未満となるように負極活物質を備えていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記母材粒子は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_z$ で表され、 x 、 a 、 b 、 c 、 z が以下に示す関係式を満たす組成のリチウム遷移金属化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

$$0 < x \leq 1.4$$

$$0 \leq a < 1.0$$

$$0 \leq b < 0.6$$

$$0 \leq c < 1$$

$$a + b + c = 1$$

$$1.7 \leq z \leq 2.3$$

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウム二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギー密度が高く、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン等の携帯機器類用や電気自動車用等の電源としてリチウム二次電池が注目されている。現在よりもさらにエネルギー密度が高く、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池が求められている。

【0003】

リチウム二次電池用の正極活物質としてはこれまでに数多くのものが提案されているが、近年主に研究されているのは、作動電圧が4V付近のリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)やリチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、あるいはスピネル構造を持つリチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)等を基本構成とするリチウム含有遷移金属酸化物である。このうち LiCoO_2 は、充放電性能とエネルギー密度に優れることから、電池容量2Ahまでの小容量リチウム二次電池の正極活物質として広く用いられている。

【0004】

さらに、 LiNiO_2 のNiの一部を他のMnやCoで置換したリチウムニッケルマンガコバルト複合酸化物(特許文献1、特許文献2参照)は、リチウムコバルト酸化物と同等の充放電容量と優れた充放電サイクル性能、保存性能を示すとともに充電末期の高温安定性もリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物に比べて向上することが明らかとなってきていることから、リチウムコバルト酸化物に代わる正極活物質として注目されている。

【特許文献1】特開2000-133262号公報

【特許文献2】特開平8-37007号公報

【0005】

また、リチウムコバルト酸化物では上限電圧を高くすると充放電サイクル寿命が低下するため、電池の電圧を高くすることによってエネルギー密度を上げることは非常に難しい。特許文献3には、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極と、炭素材料を含有する負極を用いたリチウムイオン二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物として、特定の組成の層状リチウムニッケルマンガコバルト複合酸化物等を使用し、且つ上限電圧4.15~4.4Vで使用することが記載されているが、充放電サイクル性能のさらなる向上が望まれていた。

【特許文献3】特開2003-264006号公報

【0006】

一方、活物質の表面を異種元素で改質して性能を改善する試みも各種提案されている。特許文献4~7には、活物質の表面をアルミニウムで被覆することで電子伝導度が向上することが記載されている。しかしながら、この方法によれば確かに粒子表面の電子伝導性は向上するものの正極場での電解液の酸化分解を抑制するには不十分であった。

【0007】

また、特許文献8には、In、Mg、Al、Ba、Sr、Ca、Zn、Sn、Bi、Ce、Ybの金属導電層を母材粒子表面に形成した正極材料が記載されている。しかしながら、同文献のように0価金属を表面に配置すると、充放電サイクル性能が必ずしも良好なものとはならなかった。これは、充放電に伴う活物質粒子の膨張・収縮に対する金属導電層の追従が不十分であるためではないかと推察される。さらに、金属導電層を表面に形成させるには、同文献の実施例記載のように還元雰囲気で行う必要があり、このような雰囲気で行うと、正極活物質からの酸素脱離等が起こり活物質の結晶構造の崩れが生じやすく、電池性能を低下させるといった問題点があった。また、特許文献1には、

Li-Mn-Ni-Co系複合酸化物母材粒子の表面近傍に結晶構造を崩さない程度の微量の異種元素(Al、Mg、Ca、Sr、Y、Yb)をドーブすることにより、耐熱性や電子伝導性を上げる試みがなされている。しかし、これらの技術を用いても、活物質表面を修飾するには不十分であり、電池性能を充分に向上させることができなかった。なお、特許文献8には、これらのドーブにより電池性能がどの程度向上するかについては開示されていない。

【特許文献4】特開平8-102332号公報

【特許文献5】特開平9-171813号公報

【特許文献6】特開2002-151077号公報

【特許文献7】特開2001-256979号公報

【特許文献8】特開2000-48820号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、4.3V以上の上限電圧で使用するリチウム二次電池の充放電サイクル性能を向上させるための構成を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、4.3V以上の上限電圧で使用するリチウム二次電池の正極活物質を、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在するものとする事で、充放電サイクル性能が改善される効果があることを見出し、本発明に至った。本発明の構成と作用効果は次の通りである。但し、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の成否は、本発明を何ら制限するものではない。

【0010】

(1) リチウムイオンを吸蔵・放出し得る正極活物質を有する正極、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る負極活物質を有する負極及び非水電解質を備え、上限電圧4.3V以上で使用するリチウム二次電池であって、前記正極は、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在する正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【0011】

ここで、正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在するもの、即ち、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子からなり、周期律表の3族の元素が、該母材粒子の表面に部分的に付着、または該母材粒子の表面全体を被覆するように存在するものである。なお、この場合、該母材粒子の表面への“3族の元素の付着”により、該付着箇所の母材粒子の表面には電解質が直接接触することが防止される。

【0012】

このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができるので、上限電圧4.3V~4.6Vといった通常よりも高い電圧に至って充電を行う充放電サイクルを繰り返しても、放電容量の低下を抑制することができる。

【0013】

これは、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の表面に存在する周期律表の3族の元素が、該母材粒子が電解質と直接接触させないようにすることにより、該正極活物質が電解質と反応して劣化することを防止しているためと考えられる。またこの際、周期律表の3族の元素でなければならない理由については必ずしも明らかではないが、本発明者らは、3族元素の形成するカルコゲン化合物の正極場での存在状態が、電解液との反応を抑制する上で特徴的を持つと推察している。

【0014】

ここで、周期律表の3族の元素とは、Sc、Y、ランタノイド元素であるLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びアクチノイド元素を意味する。これら3族の元素の中でも、アクチノイド元素以外のものが好ましく、Yb又はGdがより好ましい。

【0015】

(2) 前記負極は、負極活物質として炭素材料を用いたことを特徴とする(1)項記載のリチウム二次電池。

【0016】

本発明において、負極活物質としては、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を用いることが好ましい。例えば、グラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等が挙げられる。炭素材料の中では、グラファイト(例えば、人造黒鉛、天然黒鉛)が金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現でき、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を抑え、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので特に好ましい。

【0017】

以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエックス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔(d_{002}) 0.333~0.350 nm

a軸方向の結晶子の大きさ L_a 20 nm 以上

c軸方向の結晶子の大きさ L_c 20 nm 以上

真密度 2.00~2.25 g/cm³

【0018】

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極活物質として使用可能である。

【0019】

(3) 前記負極は、該負極が備える負極活物質が吸蔵しうるリチウムイオンの電気化学容量が、該電池を前記上限電圧で使用したときに正極が放出しうるリチウムイオンの電気化学容量の1.05倍以上1.50倍未満となるように負極活物質を備えていることを特徴とする(1)項又は(2)項記載のリチウム二次電池。

【0020】

リチウム二次電池を設計製造するにあたって、正極活物質及び負極活物質のOCVカーブを取得しておくことは当業者にとって常套手段である。間欠放電等により取得したOCVカーブにより、リチウムイオンの吸蔵量又は放出量(充放電深度)と、開回路電位との関係を知ることができる。これに基づき、正極と負極との容量バランスを考慮して電池が設計される。本発明に係るリチウムイオン電池においては、負極の容量が電池を上限電圧まで使用したときの正極容量の1.05倍以上1.50倍未満となるように設計することが好ましい。負極容量が正極容量の1.05倍より小さい場合は、充電時に正極から放出されるリチウムイオン量を負極が受けきれずに負極上でリチウムが析出する等の原因により、充放電サイクル性能を著しく低下させる原因となる。逆に負極容量が1.5倍以上の場合は、利用されない負極が増えるために単純に重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度が低下するばかりではなく、負極に炭素材料を用いた場合には、自己放電量が比較的大きいリチウムイオン吸蔵領域が使用されるため、電池の保存性能を低下させる原因となる。この観点から、負極容量は正極容量の1.05倍以上が好ましく、1.15倍以上がより好ましい。また、1.30倍以下が好ましく、1.20倍以下がより好ましい。

【0021】

ここで、本発明に係る電池は、電池使用電圧が従来電池に比べて高いので、前記容量バランスの計算の根拠に用いる正極活物質の単位重量当たりの放電容量(mAh/g)の値は、当該電池の使用電圧に応じた値(例えば使用電圧の上限が4.5Vの場合、このとき

の負極電位が0.1Vであれば正極電位は4.6Vであり、正極活物質電位4.6Vに相当する放電容量の値)を用いるべきであり、従来電池の計算根拠に用いた値(例えば使用電圧の上限が4.2Vの電池設計に用いた正極活物質電位4.3Vに相当する放電容量の値)をそのまま用いてはならないことはいうまでもない。

【0022】

(4) 前記母材粒子は、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、一般式 $Li_xNi_aMn_bCo_cO_z$ で表され、 x 、 a 、 b 、 c 、 z が以下に示す関係式を満たす組成のリチウム遷移金属化合物であることを特徴とする(1)項乃至(3)項のいずれかに記載のリチウム二次電池。

$$0 < x \leq 1.4$$

$$0 \leq a < 1.0$$

$$0 \leq b < 0.6$$

$$0 \leq c < 1$$

$$a + b + c = 1$$

$$1.7 \leq z \leq 2.3$$

【0023】

本発明のリチウム二次電池に用いられる正極活物質は、リチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物等に代表される、 α -NaFeO₂型の層状結晶構造を有するリチウム遷移金属化合物が好ましい。なかでも、一般式 $Li_xNi_aMn_bCo_cO_z$ で表され、 x 、 a 、 b 、 c 、 z が以下に示す関係式を満たす組成であることが好ましい。

$$0 < x \leq 1.4$$

$$0 \leq a < 1.0$$

$$0 \leq b < 0.6$$

$$0 \leq c < 1$$

$$a + b + c = 1$$

$$1.7 \leq z \leq 2.3$$

【0024】

上記複合酸化物は、 α -NaFeO₂型層状構造を有する $LiNiO_2$ のNiサイトの一部をMn、Coで置換した構造である。Niサイトの一部をMn、Coで置換することにより、NiとMn、Coとの間で配位子である酸素イオンを介して共鳴安定化するため、 $LiNiO_2$ よりも熱的安定性が向上する。本発明のように、初回充電時に通常の使用電圧よりも高い電圧に電池を保持する化成方法では、充電末状態の正極活物質の安定性は極めて重要であり、 $LiNiO_2$ よりも充電末安定性の高い $Li-Ni-Mn(-Co)$ 複合酸化物が好適に使用できる。

【0025】

$Li_xNi_aMn_bCo_cO_z$ を合成するに当たり、Mn量が多い場合、即ち $b > 0.6$ の場合には、主に斜方晶の $LiMnO_2$ が生成してしまい、層状の α -NaFeO₂型結晶構造を取ることができないので、 b は0.6を超えることができない。従って、 $0 \leq b < 0.6$ が好ましい。特に本発明のような常時高電圧で使用する電池に用いる場合には、 b の値は0.55未満がさらに好ましい。

【0026】

また、MnがNiより多い($a/b > 1$)場合や、Niを含まない組成($a = 0$)では、 Li_2MnO_3 のような α -NaFeO₂型ではない不純相が形成され、層状の α -NaFeO₂型結晶構造と共存する。この不純相は4V領域での電極反応に供しないものであるため、この不純相を多く含むと活物質としての容量は減少し、充放電サイクル時にはこの不純相の存在による構造の不安定化により劣化速度が速くなる。従って、 $a/b \leq 1$ 、 $a > 0$ とすることが好ましい。

【0027】

一方、上記した Li_2MnO_3 のような不純相の形成は、焼成時にLiを過剰に仕込むこと、すなわち、組成中のLi比を $1.0 < x$ とすることで抑制することができる。これは

Liを過剰にするとLiが遷移金属サイトに入り込むことで不純相の形成を阻害し、構造を安定化させているものと思われる。

【0028】

特に、Mn組成比率(bの値)を高い(ex. 0.55~0.60)ものとする場合には、xの値を1.3~1.4とすることで、 Li_2MnO_3 の生成を抑え構造を安定化させる効果を有効に発揮でき、また、本発明のような常時高電圧で使用する電池に用いる場合には、xの値を1.3~1.4とすることによる構造安定化の効果を有効に享受できる。従って、組成中のLi比を $1.0 < x \leq 1.4$ とすることが好ましい。

【0029】

リチウムコバルト酸化物では、正極電位が4.5Vを越えたあたりから結晶構造が六方晶から単斜晶へと変化すると伴に酸素層間が開きすぎることによってLiイオンの静電トラップ効果が働き結晶内のLiイオン拡散が阻害され、放電時の高率放電が悪くなると言われている。また、同時に充放電効率や充放電サイクル性能が極端に悪くなるためリチウムコバルト酸化物を正極活物質に使用した電池の高電圧使用は好ましくない。この観点から、Co組成比率(cの値)は1でも良いが、 $c < 1$ とすることが好ましく、なかでも $c \leq 0.84$ とすることで正極活物質の構造安定性が飛躍的に向上するので、本発明に適用すると高性能なリチウム二次電池が得られる。Mn、Niの比については、1:1に近い組成($|a-b| < 0.03$)の活物質とすることで最も構造が安定し、充放電サイクル性能に優れた正極活物質となるので、最も好ましい。

【0030】

リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を合成するにあたっては、Liが $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造の6aサイトに、Co、MnおよびNiが6bサイトに、そしてOが6cサイトにそれぞれ過不足なく占有されるならば、製造方法は特に限定されるものではない。現実的には、Li化合物、Mn化合物、Ni化合物およびCo化合物を粉碎・混合し、熱的に分解混合させる方法、沈殿反応させる方法、または加水分解させる方法によって好適に合成することが可能である。なかでも、MnとNiとCoとの複合沈殿化合物(以下「Mn-Ni-Co混合物前駆体」ともいう)とLi化合物とを原料とし、それらを混合・熱処理する方法が均一な複合酸化物を合成する上で好ましい。

【0031】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体は、MnとNiとCoとが均一に混合された化合物であることが好ましい。この条件を満たす限りにおいては、前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の製法は特に限定されないが、本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の元素の構成範囲では、Liの脱離・挿入による結晶構造の安定性が高いことが要求されるため、「Mn、NiおよびCoの酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で沈殿させる共沈製法」を採用してもよく、この方法によりとりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製することができる。このとき、これらMn、NiおよびCoの金属イオン量に対して、反応系内のアンモニウムイオン量を過剰量とした条件下で結晶成長の核を発生させると、極めて均質で嵩高い前駆体粒子の作製が可能となり、好ましい。アンモニウムイオンが存在しないと、これらの金属イオンが酸-塩基反応によって急速に沈殿形成するため、結晶配向が無秩序となって嵩密度の低い沈殿が形成されるので好ましくない。アンモニウムイオンが存在することにより、前記沈殿反応速度が金属-アンミン錯体形成反応を経由することで緩和され、結晶配向性がよく、嵩高く一次粒子結晶の発達した沈殿を作製することが可能となるので好ましい。また、反応器形状や回転翼の種類といった装置因子や、反応槽内に沈殿物が滞在する時間、反応槽温度、総イオン量、液pH、アンモニアイオン濃度、酸化数調整剤の濃度などの諸因子を選択することで、前記共沈化合物の粒子形状や嵩密度、表面積などの物性を制御することも可能となる。

【0032】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガ、炭酸マンガ、硫酸マンガ、硝酸マンガ等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝

酸コバルト等を、アンモニウム源としては、硫酸アンモニウム、アンモニア水等を一例として挙げることができる。

【0033】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の作製に用いる原料としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであればどのような形態のものでも使用することができるが、好ましくは溶解度の高い金属塩を用いるとよい。この場合、Mnは複数の酸化数を取りうるが、沈殿形成時は2価の状態で結晶内に取り込まれることが好ましい。沈殿形成時にマンガンが酸化されると、結晶内に水が取り込まれやすくなり、焼結工程で不純相が生成する可能性がある。前記不純相としては LiMn_2O_3 が挙げられ、該 LiMn_2O_3 は活物質としては4V付において電気的に不活性であり、容量低下の要因となる。この問題を解決する手段として、反応溶液へヒドラジン等の還元剤を入れたり、反応容器内を不活性ガスで満たして、酸素を取り除いたりする方法が採られる。なお、水酸化物の共存下で沈殿形成を行った場合、その形態は水酸化物が主たる生成物となるが、Mnなどは沈殿前駆体の乾燥工程で酸化物の形態となることもある。

【0034】

また、前記Mn-Ni-Co混合物前駆体は、Co化合物上にMnおよびNiの化合物を被覆処理によって作製してもよい。即ち、Co化合物の懸濁液中にMnおよびNiの入った溶液を滴下することで均一にMn-Ni沈殿を析出させる。Co化合物としては溶解度が低いものであれば特に限定されないが、好ましくは、酸化コバルト(II)、水酸化酸化コバルト(III)、四酸化ニコバルト(III)-コバルト(II)、水酸化コバルト(II)などを使用すると良い。先に述べたとおり、Mnを使用するので、反応系内部は還元雰囲気にする必要がある。また、Co化合物上に均一に結晶成長させるためには、アンモニウムイオンの存在が必要であるが、すでにCo化合物が存在するので、条件によっては存在させなくてもよい。

【0035】

このようにして作製したMn-Ni-Co混合物前駆体とLi化合物とを混合し、熱処理することにより、本発明に係る正極活物質の母剤となるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を好適に作製することができる。前記Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウムを用いることで好適に製造することができる。

【0036】

この時の熱処理条件としては、酸素雰囲気下、700℃以上1000℃以下の温度範囲を採用すれば好適に製造することができる。前記熱処理温度が700℃を下回ると、固相反応が進行せず、また、1000℃より高いと固相反応が過度に進行する結果、極度に焼結化が進行するので好ましくない。800℃以上1000℃以下の温度範囲であれば高い性能を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得ることができるのでより好ましい。

【発明の効果】

【0037】

本発明によれば、4.3V以上の上限電圧で使用するリチウム二次電池の正極活物質を、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在するものとする事で、充放電サイクル性能に優れた電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

前記3族の元素は、金属状態(0価)であるよりもカルコゲン化合物として存在するのが好ましく、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池性能の低下をより抑えたりリチウム二次電池とすることができる。この理由については必ずしも明らかではないが、3族元素のカルコゲン化合物が有する形態が特徴的であることと関連があるのではないかと推察している。すなわち、母材粒子は充放電に伴って膨張収縮(体積変化)するが、このとき、母材粒子上の3族元素が0価金属であると、膨張収縮に対す

る追隨が必ずしも充分でなく、充放電サイクルの繰返しによって母材粒子から脱落する虞れがある。これに対し、3族元素がカルコゲン化合物である場合には、上記追隨性を充分にすることができるのではないかと推察している。前記カルコゲン化合物は、なかでも含酸素化合物として存在するものが好ましい。

【0039】

本発明に係る、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に周期律表の3族の元素が存在する正極活物質は、リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在し得るように該元素を付与することにより製造することができる。さらに具体的には、前記母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、前記3族の元素を含む化合物を析出させ、次いで熱処理することにより製造することができる。前記化合物の析出は、溶液中で行なわせることができる。ここで、前記溶液は水または水を溶解可能な有機化合物とすることができる。前記母材粒子を熱処理を含む工程により製造し、前記3族の元素を含む化合物を析出させた後の熱処理は、前記母材粒子の製造における熱処理よりも低い温度で行うことが好ましい。

【0040】

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極活物質について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0041】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。

【0042】

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0043】

増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種又は2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、特に1～2重量%が好ましい。

【0044】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0045】

正極及び負極は、活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥する

ことによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコート等の手段を用いて任意の厚み及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0046】

集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば良い。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、ニッケル等を用いることができる。また、負極用集電体としては、銅、焼成炭素、Al-Cd合金等を用いることができる。

【0047】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にないが、 $1\sim 500\mu\text{m}$ のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては耐酸化性に優れる高純度アルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、電導性に優れる銅箔、ニッケル箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが $0.2\mu\text{mRa}$ 以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質又は負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。

【0048】

本発明のリチウム二次電池において、非水電解質は限定されるものではないが、非水電解質を構成する非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができる。

【0049】

非水電解質を構成するリチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 等が好適に使用できる。

【0050】

また、本発明のリチウム二次電池においては、非水電解質中にビニレンカーボネート類を存在させることが好ましい。正極での酸化副反応は主に電解質を消費しつつ起こる酸化反応によるものであり、電池性能に大きな影響を与える可能性がある。ビニレンカーボネートは酸化耐性が弱く、充電状態の正極場において他の電解質材料よりも優先的に酸化分解を受け、副反応物を発生する。詳細は不明な部分も多いが、この副反応生成物の一部に、負極被膜の形成に非常に有効に作用するものがあり、電池の保存性能を向上させていると思われる。

【0051】

本発明のリチウム二次電池において、セパレータは限定されるものではないが、優れたレート性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電性能の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0052】

また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリ

デン等のポリマーと非水電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0053】

さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、非水電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に非水電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0054】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線(UV)を用いたり、電子線(EB)等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0055】

本発明のリチウム二次電池は、非水電解質を、セパレータと正極及び負極とを積層する前又は積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とがセパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、非水電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0056】

リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【0057】

リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及び単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【実施例】

【0058】

〔母材粒子の作製〕

5リットル密閉型反応槽に水を3.5リットル入れた。さらに $\text{pH}=11.6\pm0.1$ となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。また、前記反応槽内溶液にアルゴンガスを吹き込んで、溶液内の溶存酸素を除去した。

【0059】

一方、原料溶液である遷移金属元素が溶解している水溶液を調整した。マンガン濃度が0.293mol/リットル、ニッケル濃度が0.293mol/リットル、コバルト濃度が1.172mol/リットル及びヒドラジン濃度が0.0101mol/リットルとなるように、硫酸マンガン・5水和物水溶液、硫酸ニッケル・6水和物水溶液、硫酸コバルト・7水和物水溶液及びヒドラジン1水和物水溶液を混合して得た。

【0060】

該原料溶液を3.17ml/minの流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同

期して、 12 ml/min のアンモニア溶液を 0.22 ml/min の流量で滴下混合した。なお、滴下の開始以降、前記反応槽内溶液の pH が 11.4 ± 0.1 と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が 50°C と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。また、前記反応槽内が還元雰囲気となるよう、アルゴンガスを液中に直接吹き込んだ。また、反応槽内の溶液量が3.5リットルと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。

【0061】

前記滴下の開始から60時間経過後、そこから5時間の間に、前記滴下を継続しながら、反応晶析物である Ni-Mn-Co 複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、 80°C で一晩乾燥させ、 Ni-Mn-Co 共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

【0062】

得られた Ni-Mn-Co 共沈前駆体粉末を $75\text{ }\mu\text{m}$ 未満に篩い分け、水酸化リチウム一水塩($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)粉末を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.02$ となるように秤量し、遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 100°C/h の昇温速度で 850°C まで昇温し、 850°C の温度を15h保持し、次いで、 100°C/h の冷却速度で 200°C まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした。エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICP発光分光分析の結果、 $\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$ 組成を確認した。このようにして母材粒子を作製した。後述する比較電池には、該母材粒子をこのまま正極活物質として用いた。

【0063】

〔母材粒子上への3族元素の付与〕

上記母材粒子50gを1リットル反応容器に入れ、そこに全量が500gとなるようイオン交換水を入れ、固形分比率10重量%の懸濁溶液を作製した。一方、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.34g)を100mlイオン交換水に溶解した水溶液(以下単に「析出反応液」ともいう)を作製した。ここで、析出反応液中の Yb 化合物の量(3族元素の量)は、母材粒子の重量との和に対して Yb_2O_3 換算で3.0重量%に相当するようにして決定した。前記懸濁溶液をパドル翼を備えた攪拌棒を用いて450rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒータを用いて懸濁溶液の温度を 50°C と一定になるよう制御した。

【0064】

前記懸濁溶液に前記析出反応液を 3 ml/min の速度で滴下した。滴下と同期して、懸濁溶液の pH が 11.0 ± 0.1 と一定になるよう10重量% NaOH 溶液を断続的に投入した。 Yb 滴下終了後、懸濁溶液の温度を 50°C に保持したまま、懸濁溶液の pH を 12.0 ± 0.1 まで増加させ、この状態で30分保持した。次に、懸濁液をろ過・洗浄し、 110°C で乾燥後、エア流通下 400°C で5時間熱処理した。得られた粉体を $75\text{ }\mu\text{m}$ 未満に篩い分けした。

【0065】

処理後の粉体のBET表面積と平均粒径(D_{50})の値は処理前母材粒子の値と一致した。エックス線光電子分光法(XPS)により、付与した3族元素の状態分析を行ったところ、 185.5 eV 付近に $4d5$ スペクトル線が観測された。これは、別途市販の Yb_2O_3 を用いて測定したスペクトル線と完全に一致した。このことから、付与された3族元素は酸化物の状態で存在していることが示唆された。次に、処理後の粉体の組成をICP発光分光分析によって求めたところ、3族元素化合物は、全母材重量に対して Yb_2O_3 換算で2.5重量%付与されていることがわかった。エックス線回折測定(XRD)の結果、 Yb_2O_3 に基づく回折線は認められなかった。また、処理前の母材粒子と処理後の粉体との間に格子定数の変動が認められなかったことから、付与された3族元素は母材中にはドーピングされず、母材粒子の表面上に存在していると認められた。このようにして、本実施例に係る正極活物質を得た。

【0066】

〔非水電解質〕

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを70:30の体積比で混合した溶媒に1mol/lの濃度で LiPF_6 を溶解し、非水電解質とした。

【0067】

〔OCVカーブの取得〕

正極活物質のOCVカーブを求めるため、前記「本実施例に係る正極活物質」及び「比較例に係る正極活物質」を用いた作用極を作製し、前記非水電解質を使用して3端子セルを組み立てた。対極及び作用極には金属リチウムを用いた。該3端子セルを用いて周知の方法で取得したOCVカーブから、前記参照極に対する作用極の電位が4.3V、4.5V及び4.7Vに相当するそれぞれの正極活物質の電気化学容量(mAh/g)を求めた。

【0068】

〔リチウム二次電池の作製〕

次の手順により、下記の各種類のリチウム二次電池を作製した。

- (A) 本実施例に係る正極活物質を用いた上限電圧4.2V用電池(参考電池A)
- (B) 本実施例に係る正極活物質を用いた上限電圧4.4V用電池(本発明電池B)
- (C) 本実施例に係る正極活物質を用いた上限電圧4.6V用電池(本発明電池C)
- (D) 比較例に係る正極活物質を用いた上限電圧4.2V用電池(比較電池D)
- (E) 比較例に係る正極活物質を用いた上限電圧4.4V用電池(比較電池E)
- (F) 比較例に係る正極活物質を用いた上限電圧4.6V用電池(比較電池F)

【0069】

正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比90:5:5の割合で混合し、分散媒としてN-メチルピロリドンを加えて混練分散し、塗布液を調製した。なお、PVdFは固形分が溶解分散された液を用い、固形重量換算した。該塗布液を厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、トータル厚さ100 μm に調整して正極シートを作製した。該正極シートを幅61mm長さ445mmの形状に裁断し、シートの末端の正極を除去し、厚さ100 μm 幅3mmのアルミニウム製正極端子3Aを超音波溶接により取り付け正極板とした。

【0070】

負極活物質としての炭素材料(人造黒鉛、粒径6 μm)、結着剤としてのスチレンーブタジエンゴム及び増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を重量比97:2:1の割合で混合し、精製水を用いて混練し塗布液を得た。該塗布液を厚さ10 μm の銅箔集電体の両面に塗布し、負極シートを作製した。前記負極シートを幅63mm長さ460mmの形状に裁断して、シートの末端の負極を除去し、厚さ100 μm 幅3mmのニッケル負極端子3Bを抵抗溶接により取り付け負極板とした。

【0071】

ここで、正極シート及び負極シートの作製にあたり、集電体への塗布量は、それぞれの電池に応じて正極及び負極の単位面積当たりの電気化学容量が設計した値となるよう適宜調整した。即ち、上記(A)～(F)のいずれの電池においても、それぞれの電池において正極の電気化学容量に対して、負極の電気化学容量が1.20倍となるように設計した。

【0072】

さらに具体的には、

参考電池Aに用いる正極の設計容量の計算根拠には前記OCVカーブから求めた本発明に係る正極活物質の電位4.3Vに対応する電気化学容量の値を用い、
本発明電池Bに用いる正極の設計容量の計算根拠には前記OCVカーブから求めた本発明に係る正極活物質の電位4.5Vに対応する電気化学容量の値を用い、
本発明電池Cに用いる正極の設計容量の計算根拠には前記OCVカーブから求めた本発明に係る正極活物質の電位4.7Vに対応する電気化学容量の値を用い、

比較電池Dに用いる正極の設計容量の計算根拠には前記OCVカーブから求めた比較例に係る正極活物質の電位4.3Vに対応する電気化学容量の値を用い、比較電池Eに用いる正極の設計容量の計算根拠には前記OCVカーブから求めた比較例に係る正極活物質の電位4.5Vに対応する電気化学容量の値を用い、比較電池Fに用いる正極の設計容量の計算根拠には前記OCVカーブから求めた比較例に係る正極活物質の電位4.7Vに対応する電気化学容量の値を用いた。

そして、それぞれの電池に用いる負極板は、その設計容量がそれぞれの正極の設計容量の1.20倍となるように調整した。

【0073】

前記正極板及び負極板を150℃で12時間減圧乾燥を行った。ポリアクリレートで表面改質し、電解質の保持性を向上したポリプロピレン製の微孔膜をセパレータとし、負極板／セパレータ／正極板の順に積層し、扁平形状に捲回し、発電要素1を得た。外装体2として、ポリエチレンテレフタレート(15 μ m)／アルミニウム箔(50 μ m)／金属接着性ポリプロピレンフィルム(50 μ m)からなる金属樹脂複合フィルムを用い、前記正極端子3A及び負極端子3Bの開放端部が外部露出するように前記発電要素1を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止した。前記注液孔から前記非水電解質を注液後、真空状態で前記注液孔部分を熱封口し、設計容量800mA hの扁平形のリチウム二次電池10を作製した。

【0074】

〔初期充放電試験〕

上記で作製した全てのリチウム二次電池について、温度20℃において初期充放電を10サイクル行った。充電条件は、充電電圧にそれぞれの電池の上限電圧の値を採用し、電流0.1ItA、15時間の定電流定電圧充電とした。放電条件は、電流0.1ItA、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。10サイクル目の放電容量を「初期放電容量(mAh)」とした。

【0075】

〔充放電サイクル試験〕

上記初期充放電試験に続いて、充放電サイクル試験を行った。ここで、充電条件は、充電電圧にそれぞれの電池の上限電圧の値を採用し、電流1ItA、1.5時間の定電流定電圧充電とした。放電条件は、電流1ItA、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。この充放電サイクルを100回繰り返した後の充電後の電池に対し、電流0.2ItA、終止電圧3.0Vの定電流放電を行って観測された放電容量を記録した。このときの放電容量の、それぞれの電池の初期放電容量に対する百分率を「容量維持率(%)」とした。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

| 電池名 | 上限電圧(V) | 容量維持率(%) | | |
|--------|---------|----------|----------|----------|
| | | 100サイクル目 | 200サイクル目 | 300サイクル目 |
| 参考電池A | 4.2 | 97.5 | 95.5 | 93.6 |
| 本発明電池B | 4.4 | 97.4 | 94.9 | 91.8 |
| 本発明電池C | 4.6 | 93.5 | 90.9 | 87.8 |
| 比較電池D | 4.2 | 90.2 | 86.7 | 80.5 |
| 比較電池E | 4.4 | 86.8 | 80.2 | 72.5 |
| 比較電池F | 4.6 | 73.8 | 56 | 45.4 |

【0077】

〔定電圧印加試験〕

本発明電池Cと比較電池Fとを別途用意し、上記初期充放電試験を行った後、4.6Vの電圧を2週間（336時間）連続的に印加した。その後、電流0.2ItA、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。このときに得られた放電容量の、それぞれの電池の初期放電容量に対する百分率を「2週間後容量維持率（%）」とした。結果を表2に示す。

【0078】

【表2】

| | 2週間後容量維持率(%) |
|--------|--------------|
| 本発明電池C | 98.4 |
| 比較電池F | 95.0 |

【0079】

上記結果より、本発明の効果は明らかである。例えば上限電圧4.6V用電池である本発明電池Cと比較電池Fとを比較すると、母材粒子をそのまま正極活物質として用いた比較電池Fでは、300サイクル後の放電容量が定格容量の半分以下にまで低下しているのに対し、母材粒子上に3族元素が存在している正極活物質を用いた本発明電池Cでは、定格容量の9割近い放電容量が維持されている。このように、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に周期律表の3族の元素が存在する正極活物質を用いることにより、端子間電圧4.6Vという高い充電電圧で充放電サイクルを繰り返しても容量低下が小さく、高いエネルギー密度が確保できる。これは、母材粒子上に3族元素が存在している正極活物質を用いることにより、正極が高い電位に耐えうるものとなるためと考えられる。上記した定電圧印加試験の結果はこれを裏付けている。

【0080】

上記「母材粒子上への3族元素の付与」工程において、Yb(NO₃)₃・4H₂Oに代えてGd(NO₃)₃・4H₂Oを用いて、上記実施例と同様の処方により正極活物質を作製し、同様の評価を行ったところ、同様の効果が確認された。

【0081】

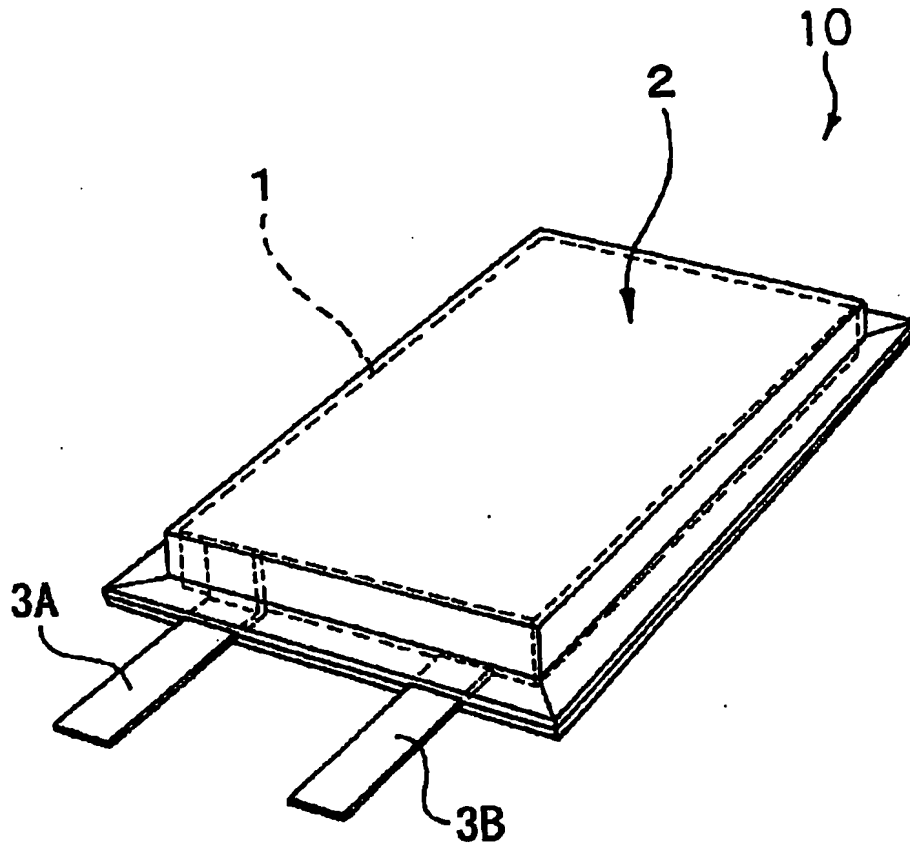
なお、本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上記した実施の形態若しくは実施例はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】実施例に係るニチウム二次電池の外観図である。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 リチウムイオンを吸蔵・放出し得る正極活物質を構成成分とする正極及びリチウムイオンを吸蔵・放出し得る負極活物質を構成成分とする負極と、非水電解質と、セパレータとを備えたリチウム二次電池において、4.3 V以上の上限電圧で使用するリチウム二次電池の充放電サイクル性能を改善するための構成を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出し得る正極活物質を構成成分とする正極及びリチウムイオンを吸蔵・放出し得る負極活物質を構成成分とする負極と、非水電解質と、セパレータとを備えた上限電圧4.3 V以上4.6 V以下で使用するリチウム二次電池であって、前記正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素が存在する正極活物質であることを特徴とするリチウム二次電池。

【選択図】 なし

特願 2004-017744

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006688]

1. 変更年月日

1999年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション